

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-308961

(43)Date of publication of application : 28.11.1995

(51)Int.Cl.

B29C 51/08
B29C 51/42
// B29K 67:00
B29L 22:00

(21)Application number : 06-101300

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 16.05.1994

(72)Inventor : TAKAGI JUN
TERADA SHIGENORI

(54) THERMALLY MOLDED PROCESSED PRODUCT OF POLYLACTIC ACID POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermally molded and processed product improved in fragility and good in transparency composed of a polylactic acid polymer being a degradable polymer.

CONSTITUTION: A thermally molded and processed product of a polylactic acid polymer is obtained by molding a sheet with glass transition temp. of 35° or higher composed of a polylactic acid polymer with a wt. average mol. wt. of 60,000 or more under such a condition that molding temp. is 50-90° C and stretching area magnification is 2-20 times and characterized by that the average of the in-plane orientation degree AP of the molded and processed part of the molded product is 2×10^{-3} - 30×10^{-3} .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3563436

[Date of registration] 11.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-308961

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 51/08		7421-4F		
51/42		7421-4F		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 22:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-101300

(22) 出願日 平成6年(1994)5月16日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系重合体の熱成形加工品

(57) 【要約】

【目的】 分解性重合体であるポリ乳酸系重合体からなる、脆さが改良された透明性良好な熱成形加工品を提供する。

【構成】 重量平均分子量が60,000以上であるポリ乳酸系重合体からなりガラス転移温度が35℃以上であるシートを、成形温度50～90℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、該成形品の成形加工部分の面内配向度 ΔP の平均が $2 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ の範囲内にあるポリ乳酸系重合体の熱成形加工品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が60,000以上であるポリ乳酸系重合体からなりガラス転移温度が35℃以上であるシートを、成形温度50～90℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、該成形品の成形加工部分の面内配向度 ΔP の平均が 2×10^{-3} ～ 30×10^{-3} の範囲内にあることを特徴とするポリ乳酸系重合体の熱成形加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸またはこれらの共重合体などのポリ乳酸系重合体からなる分解性のプリスター容器やPTP容器などの熱成形加工品に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】各種商品の展示包装用に広く用いられているプリスター加工品は、樹脂製シートを作っておき、次いでそのシートを真空成形、圧空成形などの熱成形方法で成形して作られるのが一般的である。プリスター加工品としては、包装体を通して中の商品を透視できるように、透明なものが好まれる。このような点から、実際に用いられるプリスター加工品用の素材シートとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレンなどのシートが多用されている。

【0003】また、医薬品の錠剤やカプセルなどの包装に使用されるPTP（プレスルーバック）包装用の容器も、同様の熱成形方法で成形され、素材シートとしては、透明性、成形性、水蒸気バリア性などの点から、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどのシートが多用されている。

【0004】しかしながら、これらの材料は化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されことなく残留、蓄積される。これらは自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋め立てられた場合にもほとんど分解せずに残り、埋め立て地の寿命を短くするという問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、廃棄処理や環境汚染の問題がなく、かつ強靱で透明性がよく、さらには経時的な形状安定性に優れた熱成形加工品を提供するものであって、その要旨は、重量平均分子量が60,000以上であるポリ乳酸系重合体からなりガラス転移温度が35℃以上であるシートを、成形温度50～90℃、延伸面積倍率2～20倍の範囲で成形してなり、該成形品の成形加工部分の面内配向度 ΔP の平均が 2×10^{-3} ～ 30×10^{-3} の範囲内にあることを特徴とするポリ乳酸系重合体の熱成形加工品にある。

【0006】ポリ乳酸は、土壌中において自然に加水分解が進行し、土中に原形が残らず、ついで微生物により無害な分解物となる、いわゆる生分解性を有することが

知られている。しかしポリ乳酸系重合体は脆さを有しており、シート状などの形態ではそのままでは使用し難いが、本発明においては熱成形により成形加工部分に分子配向を付与するとともに、未成形部分には紙などの支持体が当接されることになるので、全体として流通や保管に耐える強靱な熱成形加工品が得られるものである。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、シートや加工品の物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0008】乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸が挙げられ、他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。

【0009】これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など、公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。重合体の重量平均分子量としては、60,000から1000,000の範囲が好ましく、かかる範囲を下まわると実用物性がほとんど発現されず、また熱成形時にシートが強度を保持できないなどの問題を生じる。また上まわる場合には、熔融粘度が高くなりすぎ成形加工性に劣る。

【0010】本発明熱成形加工品の素材シートは、これらの重合体を十分に乾燥して水分を除去した後、押出法、カレンダー法、プレス法などの一般的な熔融成形法によりシート状に成形し、次いで、急冷することにより得られる。実用的には、シート状に熔融押出成形された重合体を、回転するキヤスティングドラム（冷却ドラム）に接触させて急冷するのが好ましい。キヤスティングドラムの温度は50℃以下が適当であり、これより高いと重合体がキヤスティングドラムに粘着して引取りが困難になり、また結晶化が促進されて球晶が発達し透明性が低下するとともに熱成形加工も困難になる。従って、上記温度範囲でシートを急冷して、実質上非晶質のシートとするのが好ましい。

【0011】また得られたシートのガラス転移温度は35℃以上、特に好ましくは40℃以上であることが、本発明においては重要である。ガラス転移温度が35℃未満であると、熱成形加工品に成形した後、室温で経時的に寸法変化しやすく、好ましくない。また室温に放置中にシートや加工品に球晶が成長し、シートにおいては成形困難になったり、加工品では脆化や透明性低下などの問題が生じる。ガラス転移温度は、ポリ乳酸系重合体の

組成、分子量、含有オリゴマ量、可塑剤などの添加剤の種類と量などに主に依存する。

【0012】次に熱成形について説明する。上記のようにして得られたシートを、赤外線ヒータ、熱板ヒータ、熱風などにより成形温度に予熱し熱成形する。熱成形の方法としては、真空成形法、ブラグアシスト成形法、圧空成形法、雄雌型成形法、成形雄型に沿ってシートを変形した後成形雄型を拡張する方法などがある。シートの厚さは特に限定されず、通常の熱成形技術に使用できる程度の厚さであればよい。具体的にはおよそ30~1000 μm の範囲を包含する。

【0013】熱成形加工品は、熱成形加工を施した凸部*

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

ここで、 γ 、 β がシート面(壁面)に平行な直交2軸の屈折率、 α はシート厚さ方向の屈折率である。

【0015】 ΔP は、結晶化度や結晶配向にも依存するが、大きくは面内の分子配向に依存する。つまり面内に対し分子配向を増大させることにより、無配向シートでは 1.0×10^{-3} 未満である ΔP を本発明で規定する 2×10^{-3} 以上、好適には 3×10^{-3} 以上に増大させることができる。ただし 3.0×10^{-3} を越える ΔP を得ようとすると、安定した成形ができず、シートの破断が多発する。

【0016】また、プリスター加工品などの熱成形加工品はその用途上透明であることが重要であり、熱成形時に白化するのを避けなければならない。透明性はヘーズであらわすことができ、本発明では20%以下、好適には10%以下のヘーズを有する熱成形加工品を得ることができる。

【0017】上記範囲の ΔP およびヘーズを有する加工品を得るための熱成形は、成形温度50~90℃の範囲内で、成形加工部分の延伸面積倍率が2~20倍、好ましくは4~15倍の範囲となるように行なう。成形温度(即ち延伸温度)が50℃未満ではシートの軟化が不足して熱成形できずに破断したり、金型への密着が不足したりする。また90℃よりも高いと、 ΔP が小さく強度が改良されないばかりか、シートが加熱によりドロダウンして成形が困難になったり、結晶化白化して透明性を失う場合がある。

【0018】また、成形加工部分の延伸面積倍率が2倍よりも小さいと、 ΔP は 2×10^{-3} に達せず物性の改良はみられない。一方、20倍を越える延伸面積倍率では成形体に破断が生じ、安定して成形品を得ることができない。

【0019】本発明熱成形加工品は、その成形加工部分*

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

γ : 試料面内の最大屈折率

β : それに直交する試料面内方向の屈折率

α : 試料厚さ方向の屈折率

【0023】(2) 延伸面積倍率

*と、シートがそのまま残る平面部とからなる。平面部は熱成形時に延伸されないで物性の改良は見られず強度に劣るが、通常紙などを貼り合わせるなどして支持される。一方、凸部はその形態上強度が要求され脆さを改良する必要がある。本発明においては、凸部の分子配向を増大させることにより、強度を向上させ、脆さを改良することができる。分子配向度をあらわす尺度として面内配向度 ΔP がある。

【0014】面内配向度 ΔP は、成形加工部分壁の厚み方向に対する面方向の配向度を表わし、通常直交3軸方向の屈折率を測定し以下の式で算出される。

※の強度・透明性、水蒸気バリア性などを生かして、プリスター包装や、PTP容器などの、内容物透視性が必要で使用時に紙などの支持体に当接して使用されるものとして好適である。例えば商品の包装、展示に用いるプリスター包装体の場合、凸状の成形加工部分に商品を収納してその開口部に成形加工部分からその周囲の未加工部にかけて台紙を取り付けるのが通例である。台紙としては、厚紙のほかに金属箔、各種ブラチックシートなどが適用可能であるが、プリスター加工品を台紙とともに廃棄する場合を想定すると、台紙としては生分解性を有する紙製のものが好適である。台紙は、プリスター加工品と熱融着したり、接着剤、好適には未加硫天然ゴム系、カゼインなどのタンパク質系、でんぶん、にかわなどの生分解性を有する接着剤により密着接合される。また、未成形部分(いわゆるフランジ)の両側縁を裏面側に180°折り曲げ、その溝内に別の台紙をスライド可能に取り付けてもよい。

【0020】またPTP容器は、通常アルミニウム箔の蓋材で密封される。アルミニウムは、環境を汚染せず自然還元性であるため、ポリ乳酸系重合体シートと接着された状態でも廃棄することができる。以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0021】(1) ΔP の平均値

成形加工部分の延伸面積倍率に相当する部分、即ち、原シートの厚さを延伸面積倍率で割った値に相当する厚さを有する部分数箇所からシート状の試料を切りだし、アツベ屈折計によって直交3軸方向の屈折率(α 、 β 、 γ)を測定し、次式で算出した。

【0022】

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

成形後の成形加工部の表面積を、延伸加工を施した原シートの面積で割って、延伸面積倍率とした。

(3) ヘーズ

50 JIS-K7105に基づいて測定した。

(4) 成形性

熱成形時の延伸性が良好なものを○、延伸はできるが延伸ムラが生じるものを△、延伸時に破断するものを×であらわす。

【0024】(5) 外観

成形後、外観の良好なものを○、粒状の白化部分がごくわずかに見られるものを△、流れ状のムラやすじ状の白化部分をもつものを×であらわす。

(6) 脆さ

触感にて判断し、脆さが感じられないものを○、やや脆いものを△、脆いものを×であらわす。

(7) 総合評価

上記評価項目(4)、(5)、(6)を総合的に判断し、良好なものを○、やや劣るものを△、劣るものを×とした。

(8) ガラス転移温度

パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7121に基づいて測定した。

*【0025】

【実施例】

【実施例1】重量平均分子量約200,000のポリL-乳酸を180℃でTダイより溶融押出し、35℃に保持したキヤステイングドラム上で急冷し、厚さ500μmの未延伸シートを得た。ガラス転移温度は50℃である。

【0026】得られたシートを熱成形機(三和興業社製PLAVAC-FE36PH型)にクランプし、赤外線ヒータで成形温度に予熱した後、プラグにより金型内に押し込んで予備成形を行ない、次いで金型内を真空にしてカップ状に成形した。成形温度および延伸面積倍率を変化させて表1に示すサンプルを得た。延伸面積倍率は、プラグおよび金型を種々取替えることにより変更した。

【0027】

【表1】

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成形温度 (℃)	無	45	55	65	65	65	65	90	100	100
延伸面積 倍率(倍)	延	2.5	6.5	1.5	3.0	15	22	6.5	1.5	3.0
成形性	伸	×	○	○	○	○	×	○	△	×
外観		—	○	○	○	○	—	△	×	—
ΔP ($\times 10^{-3}$)	0.1	—	9.5	1.1	3.2	25.2	—	12.7	0.9	—
ヘーズ (%)	0.4	—	0.2	0.4	0.2	0.2	—	19	27	—
脆さ	×	—	○	×	△	○	—	△	×	—
総合評価	×	×	○	×	△	○	×	△	×	×

【0028】表1の結果から、No. 3および6は本発明の成形条件の範囲内にあり、脆さが改良され、透明性に優れた成形品が得られた。No. 5はやや脆く、No. 8は透明性が低下し若干欠点を有するが、成形性に優れ実用範囲内と判断される。一方、No. 2は成形温度が低く良好な成形ができず、No. 4は延伸倍率が低くΔPが上がり脆さが改良されなかった。No. 7は延伸倍率が高すぎて安定した成形ができない。No. 9～10は、成形温度が高すぎ、成形性も悪く、脆さ、透明性とも問題があった。

【0029】(実施例2) 実施例1、No. 5のカップ

40 状成形品の側面から、縦・横30mm×30mmのシート状試料を、また底面からも30mm×30mmのシート状試料を切り出し、30℃の恒温槽中に1ヶ月置いてその寸法を計り、元の寸法に対する収縮率を算出したところ、成形加工部側面においては縦方向2.5%、横方向2.0%、底面においては1.6%×1.8%であり、経時的な寸法変化が小さく元の寸法を保持していることが確認された。

【0030】(比較例1) L-乳酸85重量%とカプロラクトン15重量%とからなり、平均分子量約200,000のポリ乳酸共重合体を、170℃でTダイより溶

融押出し、25℃に保持したキヤステイングドラム上で急冷し、未延伸シートを得た。ガラス転移温度は33℃であった。

【0031】得られたシートを実施例1のNo. 5と同様の条件でカップ状に熱成形し、実施例2と同様にして収縮率を測定したところ、成形加工部側面においては縦方向26%、横方向22%、底面においては19%×21%であり、経時的な寸法変化が大きく成形加工部分が大きく収縮していた。

【0032】（比較例2）重量平均分子量約50,000のポリ-L-乳酸を180℃でTダイより熔融押出し、35℃に保持したキヤステイングドラム上で急冷し、厚さ500μmの未延伸シートを得た。ガラス転移温度は

50℃である。

【0033】得られたシートを実施例1と同様にして、成形温度65℃で熱成形しようとしたところ、軟化状態での張力が低く、シートがドロダウニングして成形が困難となり、偏肉や破れが生じた。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、分解性重合体であるポリ乳酸系重合体から特定の特性の熱成形品を成形することにより、成形加工部分においては脆さが改良されて強度的に優れ、未成形部は支持体に当接して同じく実用的な強度を示し、さらには経時的な寸法変化の小さい透明性熱成形加工品を得ることができる。